受賞記念講演：平成 28 年度研究進歩賞

原子レベル構造制御による遷移金属酸化物の機能開発

菅 大介*, 島川 祐一

京都大学化学研究所, 〒 611-0011 京都府宇治市五ヶ庄.

Atomic Level Engineering of Structural and Functional Properties of Transition Metal Oxides

Daisuke KAN* and Yuichi SHIMAKAWA

Institute for Chemical Research, Kyoto University, Uji, Kyoto 611-0011, Japan.

Received January 9, 2018; Accepted January 21, 2018

ABSTRACT

Metal-oxygen bonds are responsible for a broad spectrum of functional properties of transition-metal oxides, and engineering the bonds is a key for exploring their properties. Artificial oxide heterostructures with chemically abrupt interfaces have provided a platform for engineering bonding geometries that could lead to emergent phenomena not seen in bulk oxides. In this paper, we demonstrate that interfacially engineering oxygen displacement is a good route for exploring structural and functional properties of oxides. Our high-resolution annular bright-field scanning transmission electron microscopy observations revealed that interfacial oxygen displacement determines metal-oxygen bond angles in entire heterostructures and the magnitude of the displacements can be adjusted by controlling propagations of the oxygen octahedral rotations across the heterointerface. We also show that by heterostructuring an itinerant ferromagnet SrRuO_3 with $\text{Ca}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{TiO}_3$ (0–4 monolayers thick) grown on a GdScO_3 substrate, structural phase and magnetic anisotropy of SrRuO_3 can be controlled through the interfacial engineering of its oxygen displacement.

KEY WORDS

Transition metal oxides, artificial oxide heterostructures, oxygen displacements, interface engineering

1 緒 言

遷移金属酸化物をヘテロ構造化することで、元来のバルク特性がしばしば変調もしくは増強されることが知られている¹⁻⁶⁾。例えば、古くから知られている強誘電体である BaTiO_3 をヘテロ構造化しエピタキシャルストレインを印加することで、バルク試料における強誘電分極量 ($26 \mu\text{C}/\text{cm}^2$) をはるかに凌ぐ巨大な強誘電分極を実現できる⁷⁾。また遷移金属酸化物の特徴的な振舞いの一つである金属絶縁体転移についても、ヘテロ構造化した酸化物における転移温度はバルクのそれに対して上昇することも見出されている⁸⁻¹⁰⁾。これらのことはヘテロ構造化が遷移金属酸化物の機能開発に有用な手段であることを示しており、今もなおヘテロ構造化した遷移金属酸化物における物性探索やその理解に関する研究が盛んに行われている¹¹⁻¹⁴⁾。ヘテロ構造化による機能特性の変化は、酸化物中の「遷移金属-酸素結合」がヘテロ構造化によって

バルク状態におけるそれから変調される結果であると考えられてきた。しかしながら、ヘテロ構造化した遷移金属酸化物中の「遷移金属-酸素結合」がバルクに比べてどのように変調されているかは実のところよくわかっていない。なぜなら薄膜試料のような体積の小さい試料においては「軽い」（原子番号の小さい）酸素原子の観察さらにはその原子位置（変位）の情報の取得は実験的に難しいためである。その一方で、ヘテロ構造中の酸素原子変位を考慮すると、格子整合した（薄膜層の面内格子定数が基板のそれと一致した）ヘテロ構造においても、面内格子定数を変化させることなく格子整合を維持したままでも「遷移金属-酸素結合角度」を変調可能であることが分かる (Fig. 1)。このような場合においては、結合角度は酸素原子変位によって決定されるため、ヘテロ構造中における酸素原子の観察が重要となる。またヘテロ構造中の酸素原子変位、つまりは「遷移金属-酸素結合角度」を制御することができれば、新しい機能特性の開発にもつながると期待できる。

* Corresponding author, E-mail: dkan@scl.kyoto-u.ac.jp

Fig. 1 Schematics showing possible variations of metal-oxygen bond angles in the strained epitaxial thin films whose in-plane lattice constants are fixed by the substrate lattice.

我々は、軽元素可視化技術の一つとして近年急速な進歩を遂げてきた走査型透過電子顕微鏡の環状明視野法 (ABF-STEM)¹⁵⁻¹⁸⁾を用いることで、酸化物ヘテロ構造中における酸素原子が直接観察、さらにはその原子位置をサブオングストロームの精度で抽出することで「遷移金属-酸素結合」が評価できることを明らかにしてきた^{19,20)}。ここではペロブスカイト型酸化物である ATiO_3 (ATO, $A = \text{Ba}^{2+}, \text{Sr}^{2+}, \text{Sr}^{2+}_{0.7}\text{Ca}^{2+}_{0.3}, \text{Sr}^{2+}_{0.5}\text{Ca}^{2+}_{0.5}$) と GdScO_3 (GSO) とで形成されたヘテロ構造において、そのヘテロ界面近傍における ATO 層中の Ti-O-Ti 結合角度の振舞いは A サイトの (平均) イオン半径に大きく依存することを示す²¹⁾。また遍歴強磁性体である SrRuO_3 ²²⁾ と GSO から構成されるヘテロ構造に対し、モノレイヤー単位で膜厚制御した ATO ($A = \text{Sr}^{2+}_{0.5}\text{Ca}^{2+}_{0.5}$) 層を SRO/GSO 界面に導入することで、SRO 層全体の Ru-O-Ru 結合角度が制御できることを紹介する²³⁾。さらに制御された Ru-O-Ru 結合角度の変調を起源とする SRO 層の磁気輸送特性の変化についても議論する。

2 $\text{ATiO}_3/\text{GdScO}_3$ ヘテロ構造中の「遷移金属-酸素結合」の直接観察

ペロブスカイト酸化物中の「遷移金属-酸素結合角度」を決定する要因の一つとして、A サイトカチオンの (平均) イオン半径が挙げられる^{24,25)}。例えばペロブスカイト型チタン酸化物 ATO においては、A サイトが Ba や Sr といった比較的大きなイオン半径を有するカチオンで占有された場合には、Ti-O-Ti 結合角度は 180° (TiO_6 酸素八面体の回転がないことに相当) であるのに対して、Ca のようなイオン半径が小さいカチオンが A サイトを占有した場合にはそのサイズ効果 (chemical pressure) によって Ti-O-Ti 結合角度が約 157° と 180° よりも小さくなる (酸素八面体傾斜が導入される)。その一方で、ヘテロ構造化したペロブスカイト酸化物においては面内の格子定数が基板の格子によって固定されており、A サイトカチオンによるサイズ効果が「遷移金属-酸素結合角度」に与える影響は明らかではない。

そこで我々は (110)GSO 基板上に ATO ($A = \text{Ba}^{2+}, \text{Sr}^{2+}, \text{Sr}^{2+}_{0.7}\text{Ca}^{2+}_{0.3}$ および $\text{Sr}^{2+}_{0.5}\text{Ca}^{2+}_{0.5}$, 膜厚 5 nm) をエピタキシャル成長させて作製した ATO/GSO ヘテロ構造に着目した。着目した A サイトカチオンの平均イオン半径 (12 配位) は Ba^{2+} (1.61 Å), Sr^{2+} (1.44 Å), $\text{Sr}^{2+}_{0.7}\text{Ca}^{2+}_{0.3}$ (1.41 Å) および

$\text{Sr}^{2+}_{0.5}\text{Ca}^{2+}_{0.5}$ (1.39 Å) の順に減少する²⁶⁾。ヘテロ構造試料作製にはパルスレーザー堆積法を用いた。基板である GSO は斜方晶ペロブスカイト構造 (空間群 $Pbnm$) であり、その ScO_6 酸素八面体は Glazer 表記²⁷⁾で $a^-a^-c^+$ の八面体回転を持つ。また作製したすべてのヘテロ構造において ATO 薄膜層は基板に対して格子整合を維持していることを X 線回折測定から確認した。このような ATO/GSO ヘテロ構造に対して、ABF-STEM 断面観察によって、酸素原子位置をサブオングストロームの精度で抽出し原子層ごとに「遷移金属-酸素結合角度」を決定することで、A サイトイオンの平均イオン半径が Ti-O-Ti 結合角度に与える影響を評価した。Fig. 2 には $A = \text{Sr}^{2+}$ および $\text{Sr}^{2+}_{0.7}\text{Ca}^{2+}_{0.3}$ とした ATO/GSO ヘテロ構造の断面 ABF-STEM 像を示す。本稿で示す STEM 像は、高速スキャン (4.2 msec/pixel) によって取得された 50 枚の画像を相互相関に基づいて積算しドリフト補正を施したものである²⁰⁾。このような像ドリフトの影響を極力排除した STEM 像を用いることで、ヘテロ構造中の原子の位置をサブオングストロームの精度で決定可能となる。ABF-STEM 観察で取得できるのは明視野像であり、暗い像コントラストが原子カラムに対応する。Fig. 2 の ABF-STEM 像からはカチオンだけでなく、酸素原子カラムに対応する余分の像コントラストを見ることができる。Fig. 3 に示すのは、ATO/GSO ヘテロ構造の ABF-STEM 断面観察から酸素原子位置をサブオングストロームの精度で抽出することで得られた B-O-B ($B = \text{Ti}, \text{Sc}$) 結合角度の薄膜成長方向に対する空間依存性である。すべてのヘテロ構造において、基板領域における ScO_6 酸素八面体回転のために 156° (より正確には (001) 面に投影した結合角度に相当する) であることが見て取れる。これは我々の ABF-STEM 観察およびその解析の再現性を裏付けるものである。どのヘテロ構造においても基板領域から薄膜表面層に向かって、結合角度が 180° へと増加 (TiO_6 酸素八面体回転の消失に対応) していることがわかる。つまり ATO と GSO との格子ミスマッチによるストレインは TiO_6 八面体の回転を抑制する一方で、ヘテロ界面近傍では基板中の八面体回転は ATO 薄膜中へと伝搬していると理解できる。

Fig. 2 Cross-sectional ABF-STEM images for (a) $\text{SrTiO}_3/\text{GSO}$ and (b) $\text{Sr}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{TiO}_3/\text{GSO}$ heterostructures. The images were taken along the $[001]_{\text{ortho}}$ direction. The corners of the red squares correspond to the image contrast of the oxygen column. The definition of the B-O-B bond angle θ_{B-O-B} ($B = \text{Ti}$ or Sc) is depicted in the inset in (a).

Fig. 3 B-O-B bond angle ($B = \text{Ti}, \text{Sc}$) as a function of atomic row position in the ATO/GSO heterostructures for (a) $A = \text{Ba}$, (b) Sr , (c) $\text{Sr}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}$, and (d) $\text{Sr}_{0.5}\text{Ca}_{0.5}$ cases. The error bars in the plots correspond to the standard deviation for each bond angle determined by averaging along the in-plane direction. The orange horizontal lines (at the 5.5 atomic rows) represent the ATO/GSO heterointerfaces. The purple dotted line at the bond angle of 156 degrees indicate the bond angle of bulk GSO. We note that the bond angle used in this study corresponds to that projected on the $(001)_o$ plane.

また基板から薄膜層への八面体回転の伝搬は、ATO 薄膜中の A サイトカチオンの平均イオン半径（または種類）に強く依存していることが分かる。本研究で用いた A サイトカチオンの中で最も大きな平均イオン半径を有する Ba を含んだヘテロ構造においては、結合角度はヘテロ界面において急激に増大し、ヘテロ界面直上から ATO 薄膜領域に全体にわたって Ti-O-Ti 結合角度は 180° となる。つまり $A = \text{Ba}^{2+}$ の場合には基板中の酸素八面体回転は薄膜層へはほとんど伝搬していない。その一方で、平均イオン半径が最も小さくなる $A = \text{Sr}^{2+}_{0.5}\text{Ca}^{2+}_{0.5}$ の場合には、ヘテロ界面から薄膜表面に向かって結合角度は緩やかに増加し、基板の八面体回転が薄膜中に伝搬している。つまりこれらの結果はヘテロ構造中における A サイトカチオンは酸素八面体回転の伝搬に重要な役割を果たすことを示しており、A サイトカチオンの平均イオン半径の減少によってヘテロ界面における酸素八面体回転の伝搬が促進されることが分かる。

ATO/GSO ヘテロ界面で見られる酸素八面体回転の伝搬において特筆すべきは、ヘテロ界面において ScO_6 と TiO_6 八面体で共有される酸素原子の変位量が回転の伝搬量と相関しているということである。Fig. 4a には酸素八面体によって共有された頂点酸素の面内方向の変位量を膜厚方向に対してプロットしたものである。薄膜表面に向かって酸素八面体回転の伝搬が減衰する（Ti-O-Ti 結合角度が 180° へと増加する）につれて、基板領域における 43 pm の酸素原子変位が 0 pm に減少するのが見て取れる。またヘテロ界面における TiO_6 と ScO_6 八面体とで共有された酸素原子の変位量は、A サイトの平均イオン半径が小さくなるほど大きくなることが分かる。Fig. 4b から見て取れるように、界面における酸素変位の量が大きくなるほど酸素八面体回転の伝搬量（回転に対応する酸素原子変位を有する酸素八面体の層数）が増加する。つまりヘテロ界面における酸素原子変位が八面体回転の伝搬を決定しているといえる。

Fig. 4c は、これまでの実験結果を基に構築した ATO/GSO ヘテロ界面の構造モデルである。大きなイオン半径を有する

Fig. 4 (a) In-plane displacements of the apical oxygen atoms shared between the octahedra, Δx , as a function of apical oxygen atom position in the ATO/GSO heterostructures. Δx is defined as the distance from the middle position between A-site cations along the in-plane direction (see the inset figure) and was extracted from the corresponding ABF images. (b) Plot of the number of TiO_6 octahedral layers with finite Δx as a function of in-plane displacements of the oxygen atoms between the TiO_6 and ScO_6 octahedra. (c) Schematic drawings of the octahedral connections across the ATO/GSO heterointerface. The red boxes represent layers with tilted TiO_6 octahedra due to tilt propagation from the substrate. The black arrows represent the magnitude of the in-plane displacements of the oxygen atoms at the heterointerface.

Ba を含む場合には、大きな Ba が基板最表面における ScO_6 八面体の回転を抑制するために、ATO/GSO 界面における Ti-O-Sc 結合角度は 180° に近くなる。その結果、界面における酸素原

子変位が消失し、さらにはGSO基板からATO層への八面体伝搬が抑制される。その一方でAサイトのイオン半径が小さくなると、基板最表面における ScO_6 八面体の回転が大きくなるために、界面でのTi-O-Sc結合角度は減少する。この結果、界面における酸素原子変位が誘起され、酸素八面体回転が基板領域から薄膜領域へと伝搬し、ATO薄膜層において 180° 未満の結合角度を有する TiO_6 酸素八面体の層数が増加する。これらの結果は、格子整合した酸化物ヘテロ構造中であっても、酸素八面体回転の伝搬を利用することで「遷移金属-酸素結合角度」が変調できることを示している。またこの八面体回転の伝搬の振舞いを決定しているのは界面における酸素原子変位であり、その変位量はAサイトカチオンの（平均）イオン半径をパラメータとして制御可能である。

3 ヘテロ界面の酸素原子変位を利用した 遷移金属酸化物の構造・物性制御

これまでの結果から、ヘテロ構造中の「遷移金属-酸素結合」の制御には界面の酸素原子変位を介して酸素八面体回転の伝搬を変調することが有用であることが分かる。つまり界面における酸素原子変位を変調することができれば、ヘテロ構造中の化学組成を変えることなく物性を変調または制御できる。そこで我々が着目したのは、 $\text{Sr}_{0.5}\text{Ca}_{0.5}\text{TiO}_3/\text{GdScO}_3$ (CSTO/GSO) ヘテロ構造で見られる酸素原子変位の空間依存性である。Fig. 4からわかるように、CSTO/GSOヘテロ構造中の酸素原子変位は界面における43 pmからCSTO層の表面に向かって徐々に減少している。この結果は、CSTO/GSO上に異なる酸化物を堆積して形成したヘテロ構造においては、CSTO層の膜厚をモノレイヤー単位で制御することで界面における酸素原子変位を変調できる可能性を示唆するものである。界面における酸素原子変位は八面体回転の伝搬さらには「遷移金属-酸素結合」に影響することを考慮すると、界面における酸素原子変位を変調するだけで酸化物の物性制御が可能であると考えられる (Fig. 5)。

このような考えの基、ペロブスカイト構造を持つ遍歴強磁性体である SrRuO_3 (SRO) に着目し、SRO/CSTO/GSOヘテロ構造において、CSTO層の膜厚がSRO層のRu-O-Ru結合

Fig. 5 Schematics showing the concept of structural engineering of SrRuO_3 by interfacially controlling oxygen displacements.

角度に与える影響を調べた。ヘテロ構造中のCSTO層の膜厚は、CSTOの成長時にRHEEDの反射強度の振動をその場観察することで制御した。Fig. 6に示すのは、膜厚を1から4モノレイヤー厚としたCSTO層を持つSRO/CSTO/GSOヘテロ構造から取得されたABF-STEM断面像である。SRO層の膜厚は10 nmとした。STEM観察からは、CSTOの膜厚によらず全てのヘテロ構造においてミスフィット転位は見られず、格子整合が維持されていることを確認した。またSRO/CSTOとCSTO/GSOのどちらの界面においても原子レベルで平坦であった。ABF-STEM観察から酸素原子位置を決定し、ヘテロ構造中のB-O-B (B = Ru, Ti, Sc) 結合角度の空間依存性を評価した。Fig. 7にその結果を示す。CSTO層の膜厚によらずSRO薄膜中ではRu-O-Ru結合角度 $\theta_{\text{Ru-O-Ru}}$ は一定であるが、その値はCSTOの膜厚に強く依存することがわかる。CSTO層の膜厚が1モノレイヤー厚さの時には、 $\theta_{\text{Ru-O-Ru}}$ は 167° でありSRO層は RuO_6 酸素八面体回転を有する単斜晶構造を有している。その一方で、CSTO層の膜厚が増加するにつれ $\theta_{\text{Ru-O-Ru}}$ は増加し、CSTO層の厚さが4モノレイヤー厚さの場合には、 $\theta_{\text{Ru-O-Ru}}$ は 178° となる。このことは、SRO薄膜層の構造が、もともとの単斜晶構造から八面体回転がほとんど消失した正方晶構造に変化したことを意味している。X線回折測定を含めた詳細な構造評価から、CSTO層の厚さが2モノレイヤー厚さ以下の場合にはSRO層は単斜晶構造

Fig. 6 Cross-sectional ABF-STEM images for the SRO/CSTO/GSO heterostructures whose CSTO layer is (a) one, (b) two, (c) three and (d) four-monolayers thick. The SRO/CSTO and CSTO/GSO interfaces are denoted by the blue and orange lines, respectively.

Fig. 7 M-O-M bond angle ($M = \text{Sc, Ti and Ru}$) as a function of the atomic position in the SRO/CSTO/GSO heterostructures whose CSTO layer is (a) one, (b) two, (c) three and (d) four-monolayers thick. The error bars correspond to the standard deviation of each bond angle. The bond angle for bulk SRO (168° , which corresponds to an oxygen displacement of 21 pm) and GSO (156° and 43 pm) are indicated by green and pink lines, respectively. The angle for the bulk CSTO is 171° . The data points indicated by the black arrows represent the Ru-O-Ti bond angle (or the connection angles between the RuO_6 and TiO_6 octahedra) at the SRO/CSTO interface.

Fig. 8 (a) Temperature dependence of the longitudinal resistivity ρ_{xx} of the SRO/CSTO/GSO heterostructures. The inset shows the CSTO layer thickness dependence of the transition temperature T_c of the SRO layer. (b) Magnetic field dependence of the transverse Hall resistivity ρ_{xy} of the heterostructures. In the figures, the n denotes the number of monolayers of the CSTO layer in the heterostructures.

を有し、CSTO層の厚さが3モノレイヤー厚さ以上になると正方晶構造を有するSRO層が安定化されることが分かった。興味深いことに、SRO薄膜中の $\theta_{\text{Ru-O-Ru}}$ の変化は、SRO/CSTOヘテロ界面における結合角度 $\theta_{\text{Ru-O-Ti}}$ (RuO_6 と TiO_6 八面体の連結角度に相当)と相関していることである。Fig. 7中の矢印に示すように、CSTO層の厚さが増加するとともに $\theta_{\text{Ru-O-Ti}}$ も増加していることが分かる。この結果は、 RuO_6 と TiO_6 八面体の連結という界面局所構造がSRO層全体の構造を決定していることを意味しており、「酸素原子変位の界面エンジニアリング」が酸化物の構造制御に有用であることを示している。

界面エンジニアリングされたRu-O-Ru結合角度が薄膜特性に与える影響を調べるために磁気輸送特性の評価を行った。Fig. 8aにはSRO/CSTO/GSOヘテロ構造の電気抵抗率の温度依存性を示す。すべてのヘテロ構造において低温まで金属伝導が見られた。また得られた曲線からはSRO薄膜の

強磁性転移に対応する異常(hump構造)が観測された。Fig. 8aの挿入図は観測された強磁性転移温度をCSTO層の膜厚に対してプロットしたものである。どのSRO層においても強磁性転移は120から130 Kの範囲で見られるものの、明確な膜厚依存性は観測されなかった。その一方でホール抵抗の磁場依存性(Fig. 8b)の振舞いはCSTO層の厚さ、つまりSRO層の薄膜構造に強く依存することが分かる。CSTO層の厚さが2モノレイヤー以下でSRO層が単斜晶構造を有する場合は、ホール抵抗の異常ホール効果成分がヒステリシスを示すことがわかる。このことはSRO層の磁化が垂直成分を有していることを意味している。その一方で、ヘテロ構造中のCSTO層の厚さが3モノレイヤー以上でSRO層が正方晶構造を有する場合には、ホール抵抗の異常ホール効果成分のヒステリシスは消失する。この振舞いは面内磁化に特有のものである。これらの結果は、界面エンジニアリングでRu-O-Ru結合角度が変調されたことで、SRO薄膜中の結晶磁気異

方性のために磁化方向が変化したことを示すものである。実際、放射光 X 線吸収および磁気円二色性分光から、単斜晶および正方晶構造を持つ SRO 薄膜の軌道磁気モーメントの方向および大きさが異なっていることが結晶磁気異方性の起源であることが明らかになっている²⁸⁾。このことを考慮すると、界面における酸素原子変位を制御することで SRO 薄膜中の結合角度 (RuO₆ 酸素八面体歪み) が変調され、その結果、軌道磁気モーメントが変化したために、異なる磁化方向 (磁気異方性) を有する単斜晶および正方晶構造を有する SRO 薄膜が安定化されたと理解することができる。

4 ま と め

本稿では、酸素原子変位に着目した遷移金属酸化物の構造および物性制御について研究成果を紹介した。ヘテロ界面における酸素原子の変位の積極的な利用 (界面エンジニアリング) は、ヘテロ構造全体の構造さらには物性の制御に有用である。またペロブスカイト酸化物から構成されるヘテロ構造中の酸素原子変位量は A サイトを占有するカチオンの (平均) イオン半径に強く依存するために、酸素原子変位の界面エンジニアリングにはヘテロ界面における A サイトカチオンの選択が重要であると言える。ペロブスカイト構造を有する遍歴強磁性体 SrRuO₃ に対して、酸素原子変位の界面エンジニアリングを適用し Ru-O-Ru 結合角度を変調することで、化学組成を変化させることなく SrRuO₃ の薄膜構造を単斜晶から正方晶へと制御できた。またこの構造変化 (結合角度の変化) は磁気異方性に強い影響を与えることも明らかになった。

謝 辞

本稿で紹介した研究は、主に京都大学化学研究所で行われたもので、STEM 像は倉田博基教授、治田充貴助教および麻生亮太郎氏 (現大阪大学助教) との共同研究によって得られたものです。この場を借りてお礼申し上げます。本研究の一部は科学研究費助成事業 (15K13670, 16H02266, 16K13665, 17H04813, 17K19177)、研究拠点形成事業 A、先端拠点形成型によって支援されました。

文 献

- 1) J. H. Haeni, P. Irvin, W. Chang, R. Uecker, P. Reiche, Y. L. Li, S. Choudhury, W. Tian, M. E. Hawley, B. Craigo, A. K. Tagantsev, X. Q. Pan, S. K. Streiffer, L. Q. Chen, S. W. Kirchoefer, J. Levy, D. G. Schlom: *Nature*, **430** (2004) 758-761.
- 2) J. Garcia-Barriocanal, A. Rivera-Calzada, M. Varela, Z. Sefrioui, E. Iborra, C. Leon, S. J. Pennycook, J. Santamaria: *Science*, **321** (2008) 676-680.
- 3) H. Yamada, Y. Ogawa, Y. Ishii, H. Sato, M. Kawasaki, H. Akoh, Y. Tokura: *Science*, **305** (2004) 646-648.
- 4) A. Tsukazaki, A. Ohtomo, T. Kita, Y. Ohno, H. Ohno, M. Kawasaki: *Science*, **315** (2007) 1388-1391.
- 5) A. Ohtomo, H. Y. Hwang: *Nature*, **427** (2004) 423-426.
- 6) D. G. Schlom, L.-Q. Chen, C.-B. Eom, K. M. Rabe, S. K. Streiffer, J.-M. Triscone: *Annual Review of Materials Research*, **37** (2007) 589-626.
- 7) K. J. Choi, M. Biegalski, Y. L. Li, A. Sharan, J. Schubert, R. Uecker, P. Reiche, Y. B. Chen, X. Q. Pan, V. Gopalan, L. Q. Chen, D. G. Schlom, C. B. Eom: *Science*, **306** (2004) 1005-1009.
- 8) K. Hirai, D. Kan, N. Ichikawa, K. Mibu, Y. Yoda, M. Andreeva, Y. Shimakawa: *Sci. Rep.*, **5** (2015) 7894.
- 9) S. J. May, P. J. Ryan, J. L. Robertson, J. W. Kim, T. S. Santos, E. Karapetrova, J. L. Zarestky, X. Zhai, S. G. E. te Velthuis, J. N. Eckstein, S. D. Bader, A. Bhattacharya: *Nat. Mater.*, **8** (2009) 892-897.
- 10) J. P. Locquet, J. Perret, J. Fompeyrine, E. Machler, J. W. Seo, G. Van Tendeloo: *Nature*, **394** (1998) 453-456.
- 11) H. Y. Hwang, Y. Iwasa, M. Kawasaki, B. Keimer, N. Nagaosa, Y. Tokura: *Nat. Mater.*, **11** (2012) 103-113.
- 12) A. Bhattacharya, S. J. May: *Annual Review of Materials Research*, **44** (2014) 65-90.
- 13) M. Bibes, J. E. Villegas, A. Barthélémy: *Advances in Physics*, **60** (2011) 5-84.
- 14) J. Chakhalian, J. W. Freeland, A. J. Millis, C. Panagopoulos, J. M. Rondinelli: *Reviews of Modern Physics*, **86** (2014) 1189-1202.
- 15) S. D. Findlay, N. Shibata, H. Sawada, E. Okunishi, Y. Kondo, T. Yamamoto, Y. Ikuhara: *Appl. Phys. Lett.*, **95** (2009) 191913.
- 16) S. D. Findlay, N. Shibata, H. Sawada, E. Okunishi, Y. Kondo, Y. Ikuhara: *Ultramicroscopy*, **110** (2010) 903-923.
- 17) M. Haruta, H. Kurata: *Scientific reports*, **2** (2012) 252.
- 18) R. Ishikawa, E. Okunishi, H. Sawada, Y. Kondo, F. Hosokawa, E. Abe: *Nat. Mater.*, **10** (2011) 278-281.
- 19) R. Aso, D. Kan, Y. Shimakawa, H. Kurata: *Adv. Funct. Mater.*, **24** (2014) 5177-5184.
- 20) R. Aso, D. Kan, Y. Shimakawa, H. Kurata: *Scientific reports*, **3** (2013) 2214.
- 21) R. Aso, D. Kan, Y. Shimakawa, H. Kurata: *Crystal Growth & Design*, **14** (2014) 2128-2132.
- 22) G. Koster, L. Klein, W. Siemons, G. Rijnders, J. S. Dodge, C.-B. Eom, D. H. A. Blank, M. R. Beasley: *Reviews of Modern Physics*, **84** (2012) 253-298.
- 23) D. Kan, R. Aso, R. Sato, M. Haruta, H. Kurata, Y. Shimakawa: *Nat. Mater.*, **15** (2016) 432-437.
- 24) J. B. Goodenough: *Rep. Prog. Phys.*, **67** (2004) 1915-1993.
- 25) P. M. Woodward: *Acta Crystallographica Section B*, **53** (1997) 32-43.
- 26) R. D. Shannon: *J. Appl. Phys.*, **73** (1993) 348-366.
- 27) A. M. Glazer: *Acta Crystallographica Section B*, **28** (1972) 3384-3392.
- 28) D. Kan, M. Mizumaki, T. Nishimura, Y. Shimakawa: *Phys. Rev. B*, **94** (2016) 214420.